

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-183665

(43)Date of publication of application : 15.07.1997

(51)Int.Cl.

C04B 35/584

(21)Application number : 07-343825

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 28.12.1995

(72)Inventor : NAGAHARA TATSURO  
MATSUO HIDEKI

## (54) COATING COMPOSITION FOR OPTICAL DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject composition capable of obtaining a uniform film thickness distribution in a dip coating method by incorporating a solvent having a boiling point within a specified temp. range and a polysilazane in a specified weight range.

SOLUTION: In this coating composition for optical devices, at least one kind of solvent having the b.p. in a range of room temp to 120° C and 0.1-20wt.% polysilazane per total wt. of the composition (e.g.: the polysilazane, etc., having a main skeleton expressed by the formula (R1, R2 and R3 are each H, an alkyl, an aryl and a group whose part connected directly to Si is carbon, etc., and at least one among R1, R2 and R3 is H) and having a number average mol.wt. of 100-50000 are incorporated. The uniform film thickness distribution capable of being permitted for the optical devices is obtained even if a taking up speed is increased in the dip coating method, and the production efficiency of an optical device is increased since the solvent is more rapidly dried when a parts or a substrate of the optical device such as liquid crystal display device is coated by the dip coating method using this coating composition.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-183665

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/584

C 0 4 B 35/58

1 0 2 A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平7-343825

(22) 出願日

平成7年(1995)12月28日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72) 発明者 長原 達郎

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 松尾 英樹

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 復代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

(54) 【発明の名称】 光学装置用コーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】 浸漬塗布法において均一な膜厚分布が得られるポリシラザン含有コーティング組成物を提供すること。

【解決手段】 室温～120℃の沸点を有する少なくとも1種の溶媒と、全組成物重量に対して0.1～20重量%のポリシラザンとを含む光学装置用コーティング組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 室温～120℃の沸点を有する少なくとも1種の溶媒と、全組成物重量に対して0.1～20重量%のポリシラザンとを含む光学装置用コーティング組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置をはじめとする光学装置、特にこのような装置に用いられる部品や透明基板に各種SiO<sub>2</sub>系保護被膜を施すためのコーティング組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶表示装置をはじめとする光学装置の需要が急速に高まりつつある。このような光学装置には一般に透明基板が用いられており、低コスト化を進めるためにより安価な基板、例えばソーダガラス基板を使用することが望まれている。ソーダガラス基板を用いた場合、基板から溶出するアルカリ成分が、例えば液晶表示装置の性能に悪影響を及ぼす恐れがある。このため、一般にこのような基板には、アルカリ成分の移行を遮断するために表面にバリア層がコーティングされる。また、液晶表示装置では、基板からのアルカリ成分以外にも空気中の水分や酸素などを遮断して内部の液晶を保護する必要があり、基板へのコーティングの他、組み立てられた液晶表示装置の部品や完成品にオーバーコートとしてバリア層を施すことが望まれる場合もある。バリア層としては、透明性、屈折率、などの光学的要件が好ましいことから、

①ゾルーゲル法によるアルコキシシラン由来のSiO<sub>2</sub>被膜、及び②ポリシラザンのキシレン溶液由来のSiO<sub>2</sub>被膜が知られている。これらいずれの被膜も、一般にその前駆体溶液に光学装置やその基板を浸漬した後、その塗膜を焼成することによって施工されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】前者のゾルーゲル法は、500℃以上の高温の焼成処理が必要であるため歩留りが悪く、また形成されるバリア層の緻密性が低いため所望のバリア性が得られにくいという問題があった。後者のポリシラザンを利用した方法によると、より緻密で高いバリア性を示す被膜が得られる。しかしながら、浸漬法で塗布する場合、浸漬後に被塗工物を引き上げた際に溶媒が適切な速度で乾燥しないとコーティング液が重力で下方に垂れ流れるために光学装置として許容できない不均一な膜厚分布をもたらすことがわかった。このことは、被塗工物の引き上げ速度を上げて被覆物の生産効率を高めようとするればするほど大きな問題となり、従来より用いられているキシレン溶媒は光学装置のさらなる製造コストの低下を進める上で障害となることがわかった。従って、本発明の目的は、上記のような問題を解決し、液晶表示装置のような光学装置にとって許容でき

る均一な膜厚分布（一般に±5%以内が好ましい）をもたらし且つ、該光学装置の生産効率をさらに高めることを可能とするポリシラザン含有コーティング組成物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、上記の課題は、

(1) 室温～120℃の沸点を有する少なくとも1種の溶媒と、全組成物重量に対して0.1～20重量%のポリシラザンとを含む光学装置用コーティング組成物によって達成される。

【0005】本発明の好ましい実施態様を以下に列挙する。

(2) 室温～120℃の沸点を有する少なくとも1種の溶媒と、全組成物重量に対して0.2～10重量%のポリシラザンとを含む光学装置用コーティング組成物。

(3) 前記溶媒の沸点が50～100℃である、(1)又は(2)項に記載の光学装置用コーティング組成物。

(4) 前記溶媒が脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素及び脂環式炭化水素から成る群より選ばれた少なくとも2種の溶媒混合物である、(1)～(3)項のいずれか一項に記載の光学装置用コーティング組成物。

【0006】(5) さらに別の芳香族炭化水素を全組成物重量に対して1～10重量%含有する、(1)～

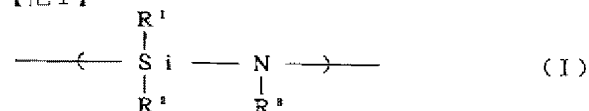
(4)項のいずれか一項に記載の光学装置用コーティング組成物。

(6) さらに触媒をポリシラザン重量に対して0.01～10重量%含有する、(1)～(5)項のいずれか一項に記載の光学装置用コーティング組成物。

(7) 前記ポリシラザンが下記一般式(I)：

## 【0007】

## 【化1】



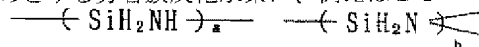
【0008】(上式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、またはこれらの基以外でケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基を表わす。ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の少なくとも1つは水素原子である)で表わされる単位からなる主骨格を有する数平均分子量が100～5万のポリシラザンである、(1)～(6)項のいずれか一項に記載の光学装置用コーティング組成物。

【0009】本発明の光学装置用コーティング組成物によると、浸漬法により液晶表示装置などの光学装置又はその基板をコーティングした場合に溶媒がより迅速に乾燥するため、浸漬法における引き上げ速度を高くしても

光学装置にとって許容できる均一な膜厚分布が得られ、その結果、該光学装置の生産効率が高められる。本発明は、液晶表示装置をはじめとする光学装置に、対アルカリ成分遮断性、ガスバリア性、耐湿性、電気絶縁性、平滑性、光学特性、等を一度に付与することができるポリシラザン由来のセラミックコーティング膜を、より効率よく大量被覆することができるポリシラザン含有コーティング組成物を提供するものである。本発明は、この目的のために特別に選定された溶媒を使用することによって達成される。

【0010】本発明のコーティング組成物に用いられる溶媒は、その沸点が室温～約120℃、好ましくは50～100℃の範囲にあって、使用するポリシラザンに悪影響を及ぼすことのない溶媒であれば特に限定はされない。この沸点が約120℃よりも高いと、上記したように溶媒の乾燥速度が低いために浸漬コーティング法において光学装置として許容できる膜厚分布を許容できる施工効率で達成することが困難となる。反対に、沸点が室温よりも低い場合には浸漬コーティング液の溶媒蒸発による濃度変化が大きくなり、実用的ではない。このような溶媒としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素及び脂環式炭化水素が挙げられ、その具体例としてシクロヘキサン（沸点81℃）、シクロヘキセン（83℃）、ヘキサン（69℃）、ベンゼン（80℃）、トルエン（110℃）、等が挙げられる。本発明のコーティング組成物では、これらの溶媒を2種以上組み合わせて使用することにより、溶媒の沸点を所望の値に調節することができる。例えば、好ましい溶媒混合物として、キシレン+シクロヘキサン（139～144℃）、キシレン+シクロヘキセン、等が挙げられる。

【0011】本発明のコーティング組成物においては、上記の特定の溶媒の他、ポリシラザンの溶媒として常用されている上記沸点要件を満たさない溶媒を含むこともできる。この場合、他の溶媒の量は15重量%以下とすることが好ましい。後述するように、実用上はポリシラザンを本発明における特定の溶媒とは別の溶媒、例えばキシレンをはじめとする芳香族炭化水素に、例えば20



【0016】の化学式で表わすことができる。ペルヒドロポリシラザンの構造の一例を以下に示す。

重量%程度の濃度で溶解させた形で保存することが望ましく、本発明のコーティング組成物を調製する際には、こうした濃縮ポリシラザン溶液を上記のような特定の溶媒で単に希釈することが簡便である。従って、本発明のコーティング組成物にはこのような他の溶媒が典型的には0～15重量%、好ましくは1～10重量%含まれることができる。

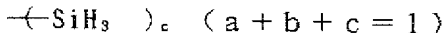
【0012】本発明において用いられるポリシラザンは、分子内に少なくともSi-H結合、あるいはN-H結合を有するポリシラザンであればよく、ポリシラザン単独は勿論のこと、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物でも利用できる。用いるポリシラザンには、鎖状、環状、あるいは架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。

【0013】用いるポリシラザンの代表例としては下記のようなものがあるが、これらに限定されるものではない。得られるコーティング膜の硬度（緻密性）の点からはペルヒドロポリシラザンが好ましく、可撓性の点ではオルガノポリシラザンが好ましい。また、一般に高温処理すると特性が損なわれる光学装置や物性が損なわれるプラスチックや強化ガラスの基板にコーティングする場合には、これらの耐熱温度をも考慮に入れた低温セラミックス化ポリシラザンを使用することが好ましい。これらポリシラザンの選択は、当業者であれば用途に合わせて適宜行うことができる。

【0014】上記一般式(I)でR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>に水素原子を有するものは、ペルヒドロポリシラザンであり、その製造法は、例えば特公昭63-16325号公報、D. SeyferthらCommunication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983. に報告されている。これらの方法で得られるものは、種々の構造を有するポリマーの混合物であるが、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含み、

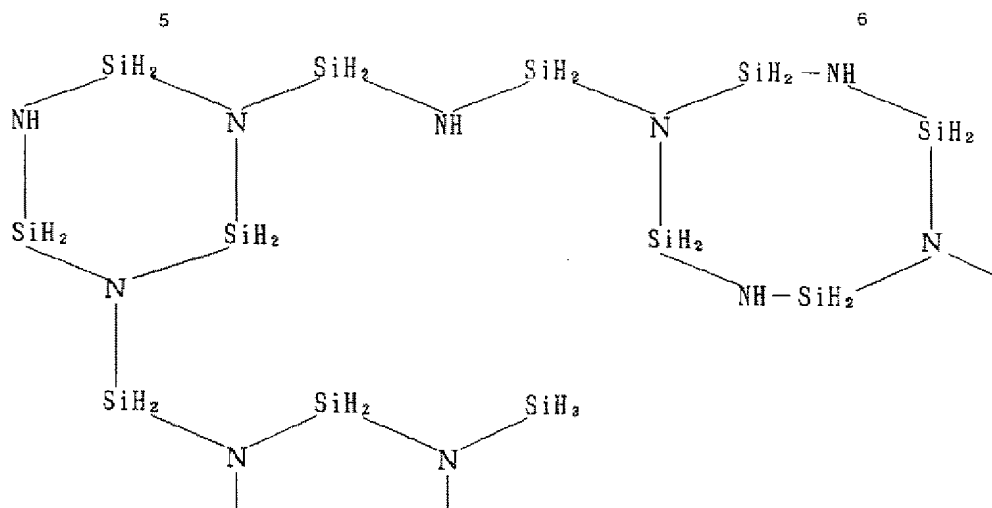
【0015】

【化2】



【0017】

【化3】



【0018】一般式(I)で $R^1$ 及び $R^2$ に水素原子、 $R^3$ にメチル基を有するポリシラザンの製造方法は、D. SeyferthらPolym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)に報告されている。この方法により得られるポリシラザンは、繰返し単位が—

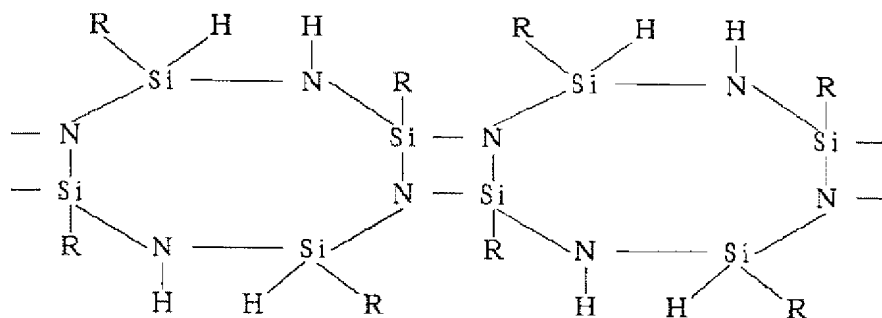
( $\text{SiH}_2\text{NCH}_3$ )—の鎖状ポリマーと環状ポリマーであり、いずれも架橋構造をもたない。一般式(I)で $R^1$ 及び $R^3$ に水素原子、 $R^2$ に有機基を有するポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの製造法は、D. SeyferthらPolym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)、特開昭61-89230号公報、同62-156135号公報に報告されている。これらの方法により得られるポリシラザンには、—( $R^2\text{SiHNH}$ )—を繰返し単位として、主として重合度が3~5の環状構造を有するものや( $R^3\text{SiHNH}$ ) $_x$ [( $R^2\text{SiH}$ ) $_{1.5}\text{N}$ ] $_{1-x}$ ( $0.4 < x < 1$ )の化学式で示される分子内に鎖状構造と環状構造を同時に有するものがある。

【0019】一般式(I)で $R^1$ に水素原子、 $R^2$ 及び $R^3$ に有機基を有するポリシラザン、また $R^1$ 及び $R^2$ に有機基、 $R^3$ に水素原子を有するものは、—( $R^1R^2\text{SiNR}^3$ )—を繰返し単位として、主に重合度が3~5の環状構造を有している。用いるポリシラザンは、上記一般式(I)で表わされる単位からなる主骨格を有するが、一般式(I)で表わされる単位は、上記にも明らかなように環状化することがあり、その場合にはその環状部分が末端基となり、このような環状化がされない場合には、主骨格の末端は $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ と同様の基又は水素であることができる。

【0020】ポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの中には、D. SeyferthらCommunication of Am. Cer. Soc., C-132, July 1984. が報告されている様な分子内に架橋構造を有するものもある。一例を下記に示す。

【0021】

【化4】



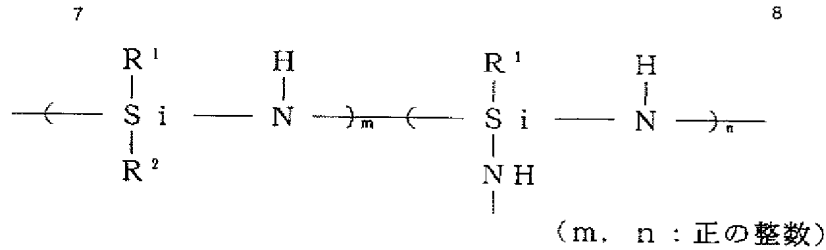
$R = \text{CH}_3$

【0022】また、特開昭49-69717号公報に報告されている様な $R^1\text{SiX}_3$ ( $X$ :ハロゲン)のアンモニア分解によって得られる架橋構造を有するポリシラザン( $R^1\text{Si}(\text{NH})_x$ )、あるいは $R^1\text{SiX}_3$ 及び $R^2\text{SiX}_2$ の共アンモニア分解によって得られる下

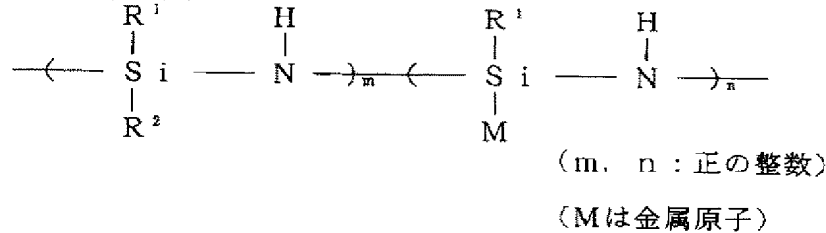
記の構造を有するポリシラザンも出発材料として用いることができる。

【0023】

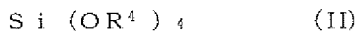
【化5】



【0024】さらに、下記の構造（式中、側鎖の金属原子であるMは架橋をなしていてもよい）のように金属原子を含むポリメタロシラザンも出発材料として用いるこ



【0026】本発明の光学装置用コーティング組成物は、以下のような低温セラミックス化ポリシラザンを使用して調製することもできる。こうした低温セラミックス化ポリシラザンを使用することにより、塗布後に高温焼成ができない耐熱性の低い基板（例えば、プラスチック）や液晶などを含む光学装置にも、低温セラミックス化処理によって上記と同様の保護コーティングを施工することができる。例えば、本願出願人による特開平5-238827号公報に記載されているケイ素アルコキシド付加ポリシラザンを使用することができる。この変性ポリシラザンは、上記一般式（I）で表されるポリシラザンと、下記一般式（II）：



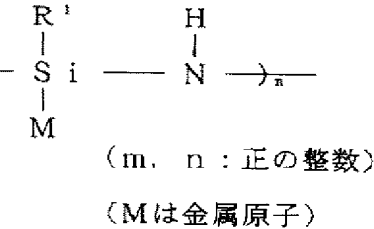
（式中、 $\text{R}^4$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1～20個を有するアルキル基またはアリール基を表し、少なくとも1個の $\text{R}^4$  は上記アルキル基またはアリール基である）で表されるケイ素アルコキシドを加熱反応させて得られる、アルコキシド由来ケイ素／ポリシラザン由来ケイ素原子比が0.001～3の範囲内かつ数平均分子量が約200～50万のケイ素アルコキシド付加ポリシラザンである。

【0027】好適な低温セラミックス化ポリシラザンの別の例として、本出願人による特開平6-122852号公報に記載されているグリシドール付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、上記一般式（I）で表されるポリシラザンとグリシドールを反応させて得られる、グリシドール／ポリシラザン重量比が0.001～2の範囲内かつ数平均分子量が約200～50万のグリシドール付加ポリシラザンである。好適な低温セラミックス化ポリシラザンのさらに別の例として、本願出願人による特開平6-306329号公報に記載されているアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、上記一般式（I）で表されるポリシラザンと、金属としてニッケ

とができる。

【0025】

【化6】



ル、白金、パラジウム又はアルミニウムを含むアセチルアセトナト錯体を反応させて得られる、アセチルアセトナト錯体／ポリシラザン重量比が0.000001～2の範囲内かつ数平均分子量が約200～50万のアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザンである。

【0028】好適な低温セラミックス化ポリシラザンのさらに別の例として、本願出願人による特開平6-299118号公報に記載されている金属カルボン酸塩付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、上記一般式（I）で表されるポリシラザンと、ニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、イリジウム及びアルミニウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属を含む金属カルボン酸塩を反応させて得られる、金属カルボン酸塩／ポリシラザン重量比が0.000001～2の範囲内かつ数平均分子量が約200～50万の金属カルボン酸塩付加ポリシラザンである。

【0029】その他の低温セラミックス化ポリシラザンの例として、本願出願人による特開平7-196986号公報に記載されている金属微粒子添加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、上記一般式

（I）で表されるポリシラザンを主成分とするコーティング溶液にAu、Ag、Pd、Niをはじめとする金属の微粒子を添加して得られる変性ポリシラザンである。金属微粒子の粒径は0.5μmより小さいことが好ましく、0.1μm以下がより好ましく、さらには0.05μmより小さいことが好ましい。特に、粒径0.005～0.01μmの独立分散超微粒子を高沸点アルコールに分散させたものが好ましい。金属微粒子の添加量は、ポリシラザン100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部である。金属微粒子添加ポリシラザンの調製については、上記特開平7-196986号公報を参照されたい。

【0030】本発明により用いることができるポリシラ

ザンは、分子量が低すぎるとセラミックス化時の収率が低くなり、実用的でない。一方分子量が高すぎると溶液の安定性が低く、健全なセラミック膜が得られない。これらの理由から、用いるポリシラザンの分子量は数平均分子量で下限は100、好ましくは500である。また、上限は5万、好ましくは10000である。本発明によるコーティング組成物は、用いるポリシラザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるが、全組成物重量に対して好ましくは約0.2~10重量%、より好ましくは約2~5重量%のポリシラザンを含有することにより、光学装置用の部品やその基板の浸漬コーティングにおいて適切な溶媒乾燥速度が達成される。

【0031】また、本発明によるコーティング組成物には、必要に応じて所望の充填剤及び／又は増量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物、炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉、あるいはアクリル樹脂、フッ素樹脂、等の有機化合物、が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。これら充填剤は、針状（ウィスカーを含む）、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。これら充填剤の粒子の大きさは1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量はポリシラザン1重量部に対し、0.05~10重量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2~3重量部の範囲である。

【0032】上記のコーティング組成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤、等を加えてもよい。本発明によると、上記のようなポリシラザン含有コーティング組成物を光学装置用の部品や基板に塗布し、その塗膜をセラミックス化してポリシラザンを実質的にSiO<sub>2</sub>へ転化することにより光学装置用のアンダーコートを施工することができる。

【0033】このような基板としては、ソーダガラスをはじめとするガラスの他、種々のプラスチック材料（特に、透明プラスチック）が包含され、例えば、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエーテルサルファイド、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、等が挙げられる。本発明によると、上記のような基板の他、光学装置用の部品、例えば液晶表示装置用としてカラーフィルターを搭載した基板や、ITOなどの薄膜電極を有する電極付基板の電極表面にコーティング組成物を直接塗布してオーバーコートとすることもできる。このような光学装置用の部品については、当業者であれば適宜選定することができる。

【0034】光学装置用の部品や基板の面積や厚さには特に制限はなく、用途に応じた任意の面積及び厚さのガ

ラス、プラスチック基材を使用することができる。本発明によると、上記のようなポリシラザン含有コーティング組成物を上記のような部品や基板の両面に浸漬塗布法で適用することによりポリシラザン膜を形成する。所望により、塗布前に基板をヤスリがけ、脱脂、各種プラスト、等で表面処理しておくことコーティング組成物の付着性が向上する。

【0035】このような方法でコーティングし、十分乾燥させた後、その塗膜に必要なに応じて焼成工程を含むセラミックス化工程を施す。このセラミックス化工程によってポリシラザンが架橋、縮合、あるいは、焼成雰囲気によっては酸化、加水分解して硬化し、緻密なセラミック膜を形成する。上記セラミックス化の条件は、用いるポリシラザンの分子量や構造などによって異なる。焼成する場合、その焼成温度はポリシラザンがセラミックス化する温度、通常400℃以上が好ましいが、例えば液晶を含む装置の外部にコーティングを施す場合には、用いる液晶の耐熱温度よりも低い温度、一般には240℃以下、好ましくは200℃以下を採用することが好ましい。

【0036】昇温速度は特に限定しないが、5~20℃/分の緩やかな昇温速度が好ましい。焼成雰囲気は酸素中、空気中あるいは不活性ガス等のいずれであってもよいが、空気中がより好ましい。空気中での焼成によりポリシラザン又は変性ポリシラザンの酸化、あるいは空気中に共存する水蒸気による加水分解が進行し、上記のような低い焼成温度でSi-O結合あるいはSi-N結合を主体とする緻密なセラミック被膜の形成が可能となる。この被膜は、ポリシラザンに由来するために窒素を原子百分率で0.005~5%含有する。先に列挙したような低温セラミックス化ポリシラザンを使用した場合には、上記のような方法でコーティングした後、液晶及び／又は基材（特に、プラスチックや強化ガラス）を損なわない温度、好ましくは150℃以下で加熱処理を施す。一般に、プラスチック基材の場合、加熱処理を150℃以上で行うと、変形や強度劣化などプラスチック基材が損なわれる。加熱雰囲気は酸素中、空気中のいずれであってもよい。

【0037】上記の温度での熱処理においてはSi-O、Si-N、Si-H、N-H結合が存在する膜が形成される。この膜はまだセラミックスへの転化が不完全である。この膜を、次に述べる2つの方法①及び②のいずれか一方又は両方によって、セラミックスに転化させることが可能である。

①水蒸気雰囲気中での熱処理。

圧力は特に限定されるものではないが、1~3気圧が現実的に適当である。相対湿度は特に限定されるものではないが、10~100%RHが好ましい。温度は室温以上で効果的であるが室温~150℃が好ましい。熱処理時間は特に限定されるものではないが10分~30日が

現実的に適当である。

【0038】水蒸気雰囲気中での熱処理により、低温セラミックス化ポリシラザンの酸化または水蒸気との加水分解が進行するので、上記のような低い加熱温度で、実質的に $\text{SiO}_2$ からなる緻密な膜の形成が可能となる。但し、この $\text{SiO}_2$ 膜はポリシラザンに由来するため窒素を原子百分率で0.005~5%含有する。この窒素含有量が5%よりも多いと膜のセラミックス化が不十分となり所期の効果（例えば、対酸素遮断性、対湿分遮断性）が得られない。一方、窒素含有量を0.005%よりも少なくすることは困難である。好ましい窒素含有量は原子百分率で0.1~3%である。

【0039】②触媒を含有した蒸留水中に浸す。触媒としては、酸、塩基が好ましく、その種類については特に限定されないが、例えば、トリエチルアミン、ジエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、グアニジン、ピグアニン、イミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕-オクタン等のアミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ピリジン、アンモニア水等のアルカリ類；リン酸等の無機酸類；氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、無水プロピオン酸のような低級モノカルボン酸、又はその無水物、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸のような低級ジカルボン酸又はその無水物、トリクロロ酢酸等の有機酸類；過塩素酸、塩酸、硝酸、硫酸、スルホン酸、パラトルエンスルホン酸、三フッ化ホウ素及びその電気供与体との錯体、等； $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ などのルイス酸及びその錯体等を使用することができる。好ましい触媒は塩酸である。触媒の含有割合としては0.01~50重量%、好ましくは1~10重量%である。保持温度としては室温から沸点までの温度にわたって有効である。保持時間としては特に限定されるものではないが10分~30日が現実的に適当である。

【0040】触媒を含有した蒸留水中に浸すことにより、低温セラミックス化ポリシラザンの酸化あるいは水との加水分解が、触媒の存在により更に加速され、上記のような低い加熱温度で、実質的に $\text{SiO}_2$ からなる緻密なセラミック膜の形成が可能となる。但し、先に記載したように、この $\text{SiO}_2$ 膜はポリシラザンに由来するため窒素を同様に原子百分率で0.005~5%含有する。

【0041】本発明では、本願出願人による特願平6-236881号明細書に記載されているセラミックス化法を採用することもできる。この方法によれば、本発明のコーティング組成物を基材に塗布し、十分に乾燥した

後、その塗膜にアルコキシシランと水を含む混合溶液を（例えば、浸漬法や噴霧法により）接触させるだけで常温においてもポリシラザンがセラミックス化し、実質的に $\text{SiO}_2$ からなる緻密なセラミック膜が得られる。この特願平6-236881号明細書に記載されている方法に用いられるアルコキシシランは、ゾルーゲル法による $\text{SiO}_2$ 系セラミック被膜の形成に一般に用いられるアルコキシシランの中から任意に選ぶことができる。好適なアルコキシシランは、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 〔式中、Rは、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基またはアルキルシリル基を表す〕で示されるアルコキシシランである。

【0042】反応性の混合溶液に用いられる水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）には、通常のイオン交換水、工業用水、濾過水、等が使用できる。しかしながら、得られる最終セラミック被膜の膜質等を考慮した場合、純水を使用することが好ましい。また、水の代わりに過酸化水素水を使用することは可能である。混合溶液中のアルコキシシランと水の存在比率は、体積基準でアルコキシシラン/水=0.01~100、より好ましくは0.1~10の範囲が好ましい。この比率が0.01よりも小さいと、水による反応が主体となり、得られるセラミックスの膜質が悪くなる。一方、100よりも大きいと、アルコキシシランの加水分解速度が遅くなる。また、この比率を変更することによって混合溶液の反応性を制御することができる。

【0043】1回の塗布で得られるセラミック被膜の厚さは、好ましくは0.01~1 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.02~0.5 $\mu\text{m}$ の範囲である。膜厚が2 $\mu\text{m}$ よりも厚いとセラミックス化時に割れが入ることが多く、また曇りが生じることによりヘイズ率（透明板の場合、3%以下が好ましい）が増加してしまう。反対に、膜厚が0.005 $\mu\text{m}$ よりも薄いと所期の効果、例えば対アルカリ成分遮断性、ガスバリア性、耐湿性、等が得られない。この膜厚は、コーティング組成物中のポリシラザン濃度を変更することによって制御することができる。すなわち、膜厚を増加するためにポリシラザン濃度を高くする（溶媒濃度を低くする）ことができる。本発明によると、得られるセラミック被膜の膜厚分布の均一性が向上し、膜厚の変動が一般に $\pm 7\%$ 以内、好ましくは $\pm 2\%$ 以内のセラミック被膜が得られ、光学装置、例えば液晶表示装置に使用するのに十分な膜厚均一性（好ましくは $\pm 5\%$ 以内）を示すセラミック被膜が得られる。

【0044】こうして、本発明によりポリシラザン含有コーティング組成物をセラミックス化すると、ガラス基板から溶出してくるアルカリ成分や、大気中の湿分及び酸素に対する遮断性に優れた緻密な実質的に $\text{SiO}_2$ からなる膜厚分布の均一なセラミックコーティング膜が得られる。

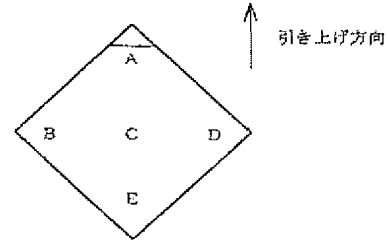


## 【0045】

## 【実施例】

## 実施例1

ポリシラザンをシクロヘキサンに溶解し、ポリシラザン濃度2%のコーティング組成物を調製した。比較用コーティング組成物としてポリシラザンをキシレンに溶解し、ポリシラザン濃度2%の組成物も調製した。これらのコーティング組成物を下記のような正方形のガラス基板に下記の引き上げ方向で引き上げ速度200mm/分、500mm/分及び700mm/分において浸漬塗



【0047】浸漬後、大気雰囲気下、450℃で焼成することによりセラミックス被膜を形成させた。その被膜厚を上記A、B、C、D及びEの各点において触針式の膜厚計で測定した。結果を以下の表1にまとめる。

## 【0048】

## 【0046】

## 【化7】

表1 [膜厚単位：オンGSTローム]

引き上げ速度200mm/分

測定地点	シクロヘキサン溶液	キシレン溶液
A	300	275
B	325	290
C	330	285
D	330	320
E	340	380

引き上げ速度500mm/分

測定地点	シクロヘキサン溶液	キシレン溶液
A	500	520
B	540	585
C	545	520
D	550	585
E	560	635

引き上げ速度700mm/分

測定地点	シクロヘキサン溶液	キシレン溶液
A	710	680
B	715	690
C	715	720
D	710	670
E	720	800

## 【0049】実施例2

ポリシラザンを95%シクロヘキサン+5%キシレンの混合溶剤に溶解し、ポリシラザン濃度2%のコーティング組成物を調製した。比較用コーティング組成物としてポリシラザンをキシレンに溶解し、ポリシラザン濃度2%の組成物も調製した。これらのコーティング組成物を上記と同様の正方形のガラス基板に上記の引き上げ方向

で引き上げ速度200mm/分、500mm/分及び700mm/分において浸漬塗布した。浸漬後、大気雰囲気下、450℃で焼成することによりセラミックス被膜を形成させた。その被膜厚を上記A、B、C、D及びEの各点において触針式の膜厚計で測定した。結果を以下の表2にまとめる。

## 【0050】

表2 [膜厚単位：オンGSTローム]

引き上げ速度200mm/分

測定地点	シクロヘキサン+キシレン	キシレン溶液
A	305	275
B	325	290
C	327	285
D	330	320
E	338	380

15

16

引き上げ速度500mm/分

<u>測定地点</u>	<u>シクロヘキサン+キシレン</u>	<u>キシレン溶液</u>
A	505	520
B	544	585
C	549	520
D	553	585
E	561	635

引き上げ速度700mm/分

<u>測定地点</u>	<u>シクロヘキサン+キシレン</u>	<u>キシレン溶液</u>
A	703	680
B	708	690
C	708	720
D	710	670
E	715	800

## 【0051】

【発明の効果】本発明の光学装置用コーティング組成物によると、浸漬塗布法により液晶表示装置のような光学装置の部品やその基板をコーティングした場合に溶媒が

より迅速に乾燥するため、浸漬塗布法における引き上げ速度を高くしても光学装置にとって許容できる均一な膜厚分布が得られ、該光学装置の生産効率が高められる。

20

30

40

50